



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C30B 25/02, H01L 33/00, C30B 29/40	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/20816 (43) Date de publication internationale: 29 avril 1999 (29.04.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02212 (22) Date de dépôt international: 15 octobre 1998 (15.10.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/13096 20 octobre 1997 (20.10.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BEAUMONT, Bernard [FR/FR]; 282, chemin du Val Martin, F-06560 Valbonne (FR). GIBART, Pierre [FR/FR]; 284, chemin du Plan Clermont, F-06740 Châteauneuf de Grasse (FR). GUILLAUME, Jean-Claude [FR/FR]; 336, chemin des Serens, F-06650 La Gaude (FR). NATAF, Gilles [FR/FR]; Le Bartavelle, 26, boulevard de la Plage, F-06800 Cagnes sur Mer (FR). VAILLE, Michel [FR/FR]; 8, avenue Tournelli, F-06600 Antibes (FR). HAFFOUZ, Soufien [TN/FR]; 27, avenue des Baumettes, F-06000 Nice (FR). (74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avec revendications modifiées.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A GALLIUM NITRIDE EPITAXIAL LAYER (54) Titre: PROCEDE DE REALISATION D'UNE COUCHE EPITAXIALE DE NITRURE DE GALLIUM (57) Abstract <p>The invention concerns a method for producing a gallium nitride (GaN) epitaxial layer characterised in that it consists in depositing on a substrate a dielectric layer acting as a mask and depositing on the masked gallium nitride, by epitaxial deposit, so as to induce the deposit of gallium nitride patterns and the anisotropic lateral growth of said patterns, the lateral growth being pursued until the different patterns coalesce. The deposit of the gallium nitride patterns can be carried out ex-situ by dielectric etching or in-situ by treating the substrate for coating it with a dielectric film whereof the thickness is of the order of one angstrom. The invention also concerns the gallium nitride layers obtained by said method.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne un procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt sur un substrat d'une couche de diélectrique fonctionnant comme un masque et la reprise du substrat masqué par du nitrure de gallium, dans des conditions de dépôt par épitaxie, de façon à induire le dépôt de motifs de nitrure de gallium et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs, la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs. Le procédé de dépôt de motifs de nitrure de gallium peut être effectué ex situ par gravure de diélectrique ou in situ par traitement du substrat consistant à recouvrir celui-ci par un film diélectrique dont l'épaisseur est de l'ordre de l'angström. L'invention concerne également les couches de nitrure de gallium susceptibles d'être obtenues par le procédé.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE DE REALISATION D'UNE COUCHE EPITAXIALE DE NITRURE DE GALLIUM.

5 La présente invention concerne un procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) ainsi que les couches épitaxiales de nitrure de gallium (GaN) susceptibles d'être obtenues par ledit procédé. Un tel procédé permet d'obtenir des couches de nitrure de gallium d'excellente qualité.

Elle concerne également les dispositifs optiques à courte longueur d'onde ou
10 les dispositifs électroniques à haute puissance et haute fréquence munis d'une telle couche épitaxiale de nitrure de gallium.

Elle concerne notamment les composants optoélectroniques élaborés sur de telles couches de nitrure de gallium.

On connaît des procédés pour obtenir des couches relativement épaisses de
15 GaN, par exemple de 100 à 200 micromètres. La méthode couramment utilisée est l'épitaxie en phase vapeur à partir de chlorures et d'hydrures (HVPE). On utilise soit des substrats de saphir, soit des couches de GaN sur saphir de 200 micromètres d'épaisseur fabriquées par épitaxie en Phase Vapeur par Pyrolyse d'Organométalliques (EPVOM). Toutefois, le désaccord de paramètre de maille
20 cristalline entre le saphir et le GaN est tel que l'accumulation de contraintes dans les couches conduit à des fissures et empêche d'enlever le substrat de saphir. Toutes les innovations expérimentales (traitement de la surface du saphir en début de croissance par GaCl, dépôt d'une couche intermédiaire ZnO), n'ont pas permis de résoudre ce problème. Actuellement les couches de GaN relativement épaisses
25 présentent une largeur de raie de double diffraction X (DDX) de l'ordre d'au mieux 300 arcsec, ce qui signifie que la qualité cristallographique n'excède pas celle des couches élaborées en EPVOM ou en Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM).

En d'autres termes, aucun substrat potentiel, saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂, n'est idéal pour l'épitaxie des nitrures (désaccord de maille et coefficient de
30 dilatation thermique trop élevé, instabilité thermique).

On connaît par ailleurs depuis longtemps l'effet laser (par pompage optique) sur GaN. Bien que des diodes laser à base de nitrure III-V aient été réalisées, la qualité cristalline des couches de nitrures qui constituent la structure de ces lasers est très moyenne. On a mesuré des densités de dislocation allant de 10^9 à 10^{10} cm⁻².

5 En fait, les défauts liés à l'obtention de couches épitaxiales de GaN relativement épaisses indiquées ci-dessus ont considérablement ralenti le développement des diodes laser pourvues de telles couches : résiduel n élevé, absence de monocristaux et de substrats appropriés, impossibilité de réaliser le dopage p.

10 La publication D. Kalponek et al, Journal of Crystal Growth, 170 (1997) 340-343 mentionne la croissance localisée de nitrure dans des ouvertures formées dans un masque de manière à former des structures pyramidales. Ce document néanmoins ne décrit ni ne suggère la formation par coalescence des motifs ou îlots de couches lisses de nitrure de gallium.

15 La publication Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, J. Cryst. Growth, 144, 133 (1994) décrit la croissance sélective de nitrure de gallium par EPVOM sur des substrats de saphir sur lesquels a été déposée une couche mince de nitrure de gallium masquée par une couche de SiO₂ gravée pour dégager des bandes continues de nitrure de gallium.

20 Cependant, l'épitaxie localisée ainsi réalisée ne met en oeuvre ni la croissance latérale ni l'anisotropie de croissance telle qu'elle sera décrite ci-après.

Le document EP 0 506 146 décrit un procédé de croissance locale et latérale mettant en jeu un masque, mis en forme par lithographie, pour localiser la croissance. Les exemples de couches lisses ne concernent en aucun cas le nitrure de gallium. Ces exemples mentionnent l'homoépitaxie GaAs sur un substrat GaAs, InP
25 sur substrat InP.

Le procédé selon l'invention a pour objet d'obtenir des couches cristallines permettant la réalisation de dispositifs optoélectroniques (diodes laser notamment) présentant des performances et des durées de vie supérieures à celles obtenues
30 précédemment.

Les inventeurs ont trouvé que le traitement d'un substrat par un dépôt d'un diélectrique approprié, suivi d'un dépôt de nitrure de gallium, suivi lui-même d'un recuit thermique, induit la formation d'îlots de nitrure de gallium quasi sans défauts.

La coalescence de tels îlots engendrés par le traitement thermique conduit à
5 une couche de nitrure de gallium d'excellente qualité.

L'invention concerne en premier lieu un procédé de réalisation d'une couche de nitrure de gallium (GaN), caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt sur un substrat d'une couche de diélectrique fonctionnant comme un masque et la reprise du substrat masqué par du nitrure de gallium, dans des conditions de dépôt par
10 épitaxie, de façon à induire le dépôt de motifs de nitrure de gallium et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs, la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs. On peut également employer le terme d'« îlots » au lieu de « motifs ».

Le substrat présente une épaisseur de quelques centaines de micromètres
15 généralement (environ 200 micromètres notamment) et peut être choisi dans le groupe constitué par le saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂, LiGaO₂, MgAl₂O₄. Le substrat est de préférence traité préalablement par nitruration.

Le diélectrique est de préférence du type Si_xN_y, notamment Si₃N₄. On cite également le SiO₂ mais d'autres diélectriques bien connus pourraient être utilisés.
20 On réalise le dépôt du diélectrique dans la chambre de croissance du nitrure de gallium à partir de silane et d'ammoniac.

De préférence, le gaz vecteur est un mélange N₂, H₂.

Selon un premier mode de réalisation, la couche de diélectrique est une monocouche atomique, où une couverture de l'ordre du plan atomique.

25 Le substrat est ensuite repris par épitaxie en EPVOM. Il se développe des motifs ou îlots réguliers. L'examen en microscopie électronique en haute résolution montre que la densité de dislocations de GaN dans les motifs ou îlots réguliers, qui a donc cru sans contraintes d'hétéroépitaxie, est très inférieure à celle qui se produit par le dépôt direct de nitrure de gallium sur le substrat. Ainsi, la croissance de GaN,
30 qui s'effectue latéralement selon les directions [10-10], sur une surface de diélectrique donc sans être en relation épitaxiale avec le substrat de saphir, conduit à une bien meilleure qualité cristalline de GaN que les procédés habituels. Après

obtention desdits motifs, la croissance peut être poursuivie, soit en EPVOM soit en HVPE. Elle s'effectue latéralement, jusqu'à coalescence des îlots. Ces surfaces résultant de la coalescence d'îlots présentent une qualité cristalline supérieure aux couches hétéroépitaxiées sur saphir.

- 5 Le dépôt de nitrure de gallium s'effectue généralement en deux étapes. Une première étape à une température d'environ 600°C pour le dépôt d'une couche tampon, de laquelle seront issus les motifs GaN puis à température plus élevée (environ 1000-1100°C) pour la croissance d'une épil couche à partir desdits motifs.

- 10 Selon un second mode de réalisation, l'invention concerne un procédé caractérisé en ce que l'on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures et à exposer les zones du substrat en regard et l'on reprend le substrat masqué et gravé dans des conditions de dépôt, par épitaxie, de nitrure de gallium de façon à induire le dépôt de motifs de nitrure de gallium sur les zones en regard et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs, la croissance latérale étant
- 15 poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.

Selon un troisième mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN), comprenant le dépôt sur un substrat d'une couche mince de nitrure de gallium caractérisé en ce que :

- 20 - l'on dépose sur ladite couche mince de nitrure de gallium une couche de diélectrique,

- on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures et à exposer les zones de ladite couche mince de nitrure de gallium qui sont en regard,

- on reprend le substrat épitaxié, masqué et gravé dans des conditions de
- 25 dépôt, par épitaxie, de nitrure de gallium de façon à induire le dépôt de motifs nitrure de gallium sur les zones en regard et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs, la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.

- Le procédé selon l'invention est remarquable en ce qu'il limite la densité de
- 30 défauts générés par le désaccord de paramètre entre GaN et le substrat par une méthode combinant l'épitaxie localisée, l'anisotropie de croissance et la croissance latérale ce qui permet de limiter les contraintes d'épitaxie.

Le procédé selon l'invention fait appel à des techniques de dépôt et de gravure bien connues de l'homme du métier.

Selon le deuxième mode de réalisation, dans la chambre de croissance on réalise le dépôt d'un diélectrique de quelques nanomètres d'épaisseur. Ensuite, par photolithographie, on définit des ouvertures dans la couche de diélectrique exposant
5 ainsi des zones micrométriques de la surface du substrat.

Le substrat, masqué et gravé, est repris en EPVOM.

Le substrat présente une épaisseur de quelques centaines de micromètres généralement (environ 200 micromètres notamment) et peut être choisi dans le
10 groupe constitué par le saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂, LiGaO₂, MgAl₂O₄.

Le diélectrique est de préférence du type Si_xN_y, notamment Si₃N₄. On cite également le SiO₂ mais d'autres diélectriques bien connus pourraient être utilisés. On réalise le dépôt du diélectrique dans la chambre de croissance du nitrure de gallium à partir de silane et d'ammoniac directement sur le substrat tel que décrit ci-
15 dessus.

Selon le troisième mode de réalisation, le nitrure de gallium est d'abord épitaxié en EPVOM sur le substrat. Puis dans la chambre de croissance on réalise le dépôt d'un diélectrique de quelques nanomètres d'épaisseur. Ensuite, par photolithographie, on définit des ouvertures dans la couche de diélectrique exposant
20 ainsi des zones micrométriques de la surface de nitrure de gallium.

Le substrat épitaxié, masqué et gravé est repris en EPVOM.

Le substrat présente une épaisseur de quelques centaines de micromètres généralement (environ 200 micromètres notamment) et peut être choisi dans le groupe constitué par le saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂, LiGaO₂, MgAl₂O₄.

25 Le diélectrique est de préférence du type Si_xN_y, notamment Si₃N₄. On cite également le SiO₂ mais d'autres diélectriques bien connus pourraient être utilisés. On réalise le dépôt du diélectrique dans la chambre de croissance du nitrure de gallium à partir de silane et d'ammoniac immédiatement après le dépôt de nitrure de gallium.

30 La gravure du diélectrique est notamment réalisée par photolithographie.

On définit des ouvertures ponctuelles ou sous forme de bandes dans la couche de nitrure de silicium exposant ainsi sur un motif micrométrique la surface

de nitrure de gallium. Les ouvertures sont de préférence des polygones réguliers, notamment de forme hexagonale. Avantageusement, les ouvertures ponctuelles sont inscrites dans un cercle de rayon inférieur à 10 micromètres, tandis que les ouvertures en forme de bandes ont une largeur inférieure à 10 micromètres, la
5 longueur des bandes n'étant limitée que par la dimension du substrat.

L'espacement des ouvertures est régulier et doit permettre l'épitaxie localisée de nitrure de gallium puis la croissance anisotrope et latérale.

En général, la proportion de surface de substrat ou de nitrure de gallium dégagée par rapport à la surface totale du substrat est comprise entre 5 et 80 %, de
10 préférence entre 5 et 50%.

On a trouvé que les atomes de gallium ne se déposaient pas sur le diélectrique et, en d'autres termes, que cette surface gravée de diélectrique permettait la concentration des atomes de gallium sur les ouvertures.

Le substrat est ensuite repris par épitaxie en EPVOM. Il se développe des
15 motifs ou îlots réguliers. L'examen en microscopie électronique en haute résolution montre que la densité de dislocations de GaN dans les motifs ou îlots réguliers, qui a donc crû sans contraintes d'hétéroépitaxie, est très inférieure, dans le cas de la troisième variante, à celle existant dans la première couche de GaN. Ainsi, la croissance de GaN, qui s'effectue latéralement selon les directions [10-10], sur une
20 surface de diélectrique donc sans être en relation épitaxiale avec le substrat de saphir, conduit à une bien meilleure qualité cristalline de GaN que les procédés habituels. Après obtention d'un réseau de motifs réguliers, la croissance peut être poursuivie, soit en EPVOM soit en HVPE. Elle s'effectue latéralement, jusqu'à coalescence des îlots. Ces surfaces résultant de la coalescence d'îlots présentent une
25 qualité cristalline supérieure aux couches hétéroépitaxiées sur saphir.

L'originalité du procédé consiste donc à utiliser l'anisotropie de croissance pour induire une croissance latérale allant jusqu'à la coalescence et obtenir ainsi une couche continue de GaN, sans contraintes. La croissance latérale s'effectue à partir de motifs ou îlots de nitrure de gallium présentant des densités de défauts réduites,
30 lesdits motifs étant obtenus par épitaxie localisée.

Selon une variante, la reprise en épitaxie est effectuée par du nitrure de gallium non dopé.

Selon une autre variante, la reprise en épitaxie est effectuée par du nitrure de gallium dopé avec un dopant choisi dans le groupe constitué par le magnésium, le zinc, le cadmium, le béryllium, le calcium, le carbone, notamment avec du magnésium. On a trouvé en effet que le dopage du nitrure de gallium par un agent dopant, notamment le magnésium, modifiait le mode de croissance de GaN et conduisait à une augmentation relative de la vitesse de croissance selon les directions $\langle 10\text{-}11 \rangle$ par rapport à la vitesse de croissance selon la direction $[0001]$. De préférence, le rapport dopant/Ga en mole est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 1, avantageusement inférieur à 0,2.

Selon une autre variante avantageuse, la reprise en épitaxie est effectuée en deux temps.

En premier lieu, le dépôt sur le diélectrique gravé ou d'épaisseur de l'ordre de l'angström, est effectué par du nitrure de gallium non dopé dans des conditions d'anisotropie de croissance verticale puis on poursuit le dépôt de nitrure de gallium en présence d'un dopant pour favoriser la croissance latérale conduisant à la coalescence des motifs.

L'invention est également relative aux couches épitaxiales de nitrure de gallium, caractérisées en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par le procédé ci-dessus. Avantageusement ces couches présentent une densité de défauts inférieure à celles obtenues dans l'art antérieur, notamment inférieur à environ 10^9 cm^{-2} .

De préférence, la couche épitaxiale présente une épaisseur comprise entre 1 et 1000 micromètres et éventuellement en ce qu'elle est auto-supportée après séparation du substrat.

L'invention trouve une application particulièrement intéressante dans la réalisation de diodes laser munies d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium décrite précédemment.

On va décrire maintenant plusieurs modes de réalisations du procédé selon l'invention en relation avec les figures 1 à 8 et les exemples.

- La figure 1 est une vue schématique en coupe transversale d'une couche de nitrure de gallium selon l'invention.
- La figure 2 est une photographie montrant des motifs pyramidaux réguliers formés lors de l'épitaxie localisée par du nitrure de gallium non dopé, lorsque les ouvertures dans le diélectrique sont ponctuelles.
- La figure 3 est une vue en coupe perpendiculaire à la direction [11-20] d'une pyramide hexagonale tronquée, localisée de nitrure de gallium.
- La figure 4 montre la variation des valeurs en μm W_T , W_B et H , en fonction du temps de croissance en mn. W_T , W_B et H sont définis sur la Figure 3.
- La figure 5 montre la variation des vitesses de croissance normalisées au flux molaire de TMGA dans les directions [0001] et $\langle 10-11 \rangle$ en fonction du rapport molaire Mg/Ga en phase vapeur.
- La figure 6 est une photographie des pyramides observées obtenues par reprise en épitaxie localisée avec GaN dopé par le magnésium. La figure 6 montre l'effet avantageux du dopant Magnésium sur le mode de croissance de GaN en ce qu'il permet d'obtenir beaucoup plus rapidement la coalescence des motifs aboutissant à la formation d'une couche continue de nitrure de gallium sans contrainte de relation d'épitaxie.
- La figure 7 est une photographie des pyramides obtenues en cours de croissance selon l'exemple 5 en microscopie électronique en transmission.
- La figure 8 est une photographie des pyramides obtenues en cours de croissance selon l'exemple 5 en microscopie électronique à balayage.

Exemple 1 : Dépôt d'une couche de nitrure de gallium non dopé

On utilise un réacteur vertical approprié opérant à pression atmosphérique pour l'épitaxie en Phase Vapeur par Pyrolyse d'Organométalliques. Sur un substrat de saphir (0001) 1 de 200 μm d'épaisseur on dépose par épitaxie une couche mince de nitrure de gallium 2 de 2 μm d'épaisseur, en Phase Vapeur par Pyrolyse d'Organométalliques à 1080°C. La source de gallium est le Triméthylgallium (TMGa) et la source d'azote est l'ammoniac. Une telle méthode est décrite dans de nombreux documents.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Le véhicule gazeux est un mélange d' H_2 et N_2 en proportions égales (4sl/mn). L'ammoniac est introduit par un conduit séparé (2sl/mn).

Après la croissance de la première épicoche de nitrure de gallium, une fine couche d'un film 3 de nitrure de silicium est déposée en tant que masque pour la
5 croissance sélective ultérieure de nitrure de gallium en utilisant SiH_4 et NH_3 à un débit de 50 sccm et 2 slm, respectivement.

Les observations au microscope à transmission d'électrons sur des coupes transversales montrent que le masque obtenu forme une couche continue amorphe ayant une épaisseur d'environ 2 nm. Comme la stoechiométrie de ce film n'a pas
10 été mesurée on utilisera pour la suite de cet exposé le terme SiN. Il semble néanmoins que la stoechiométrie corresponde au terme Si_3N_4 . Bien qu'extrêmement fine, cette couche de SiN s'est révélée être un masque parfaitement sélectif. La gravure par photolithographie et attaque ionique réactive est alors effectuée pour dégager des ouvertures hexagonales 4 circonscrites par un cercle de 10 μm de
15 diamètre. La distance entre les centres de deux ouvertures voisines dans le masque est de 15 μm . La reprise en épitaxie sur les zones 5 de nitrure de gallium exposées pour déposer le nitrure de gallium est effectuée sur les échantillons gravés dans des conditions similaires à celles utilisées pour la croissance standard de nitrure de gallium à l'exception du débit de TMGa. Celui-ci est fixé à une valeur plus faible
20 (typiquement 16 $\mu Mole/mn$ pour les expériences avec le nitrure de gallium non dopé) afin d'éviter les vitesses de croissance élevées résultant de la collecte très efficace vers les zones 5 des atomes de gallium rencontrant la surface du masque. L'épitaxie localisée révèle une vitesse de croissance de nitrure de gallium 6 dans la direction [0001] V_c pratiquement proportionnelle à l'espacement entre deux
25 ouvertures.

De plus, aucune nucléation n'est observée sur SiN même pour des espacements importants. On en conclut donc que la nucléation et la croissance de GaN s'effectue sélectivement dans les ouvertures 5. Par conséquent les surfaces masquées se comportent comme des concentrateurs dirigeant les atomes vers les
30 ouvertures.

Les vitesses de croissance sont mesurées soit in situ par réflectométrie laser, soit ensuite par mesure en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur les vues de dessus ou des coupes.

La figure 2 est une photographie au MEB montrant le développement des pyramides.

La figure 3 est une vue en coupe perpendiculaire à la direction [11-20] d'une pyramide hexagonale localisée de nitrure de gallium, tronquée. W_T , W_B et H sont fonction du temps t . θ_R est l'angle entre (0001) et (10-11) délimitant les plans. W_{B0} est la largeur des ouvertures dans le masque SiN.

La figure 4 montre la variation des valeurs W_T , W_B et H en μm en fonction du temps de croissance en mn. A partir des régressions linéaires par les points expérimentaux, on obtient les résultats suivants :

$$V_R = 2,1 \mu m / h \text{ (vitesse latérale selon la direction [10-11])},$$

$$V_C = 13 \mu m / h \text{ (vitesse selon la direction [0001])},$$

$$W_{B0} = 7,6 \mu m,$$

$$\theta_R = 62,1^\circ.$$

Lorsque $W_i = 0$ à t_0 (la pyramide présente un sommet de largeur nulle), la hauteur H varie à une vitesse plus faible donnée par la formule $V_R/\cos(\theta_R)$.

On notera que V_C est extrêmement élevée comparé à la vitesse de $1 \mu m / h$ mesurée pour une épitaxie standard sur un substrat (0001) utilisant la même composition de la phase vapeur. De ce fait le rapport V_R/V_C est seulement de 0,15 environ.

Exemple 2 : Dépôt d'une couche de nitrure de gallium avec adjonction de magnésium dans la phase gazeuse

L'expérience de l'exemple 1 est reproduite à l'exception du fait que l'on introduit $2,8 \mu \text{ Mole/mn}$ de $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ en phase vapeur. Les conditions utilisées sont : temps de croissance 30mn, température de croissance 1080°C , TMGa $16 \mu\text{Mole/mn}$, N_2 , H_2 et NH_3 2sl/mn pour chacun.

La figure 6 montre que la présence de magnésium accroît le rapport V_R/V_C bien au delà du seuil $\cos(\theta_R)$ et par conséquent la facette supérieure (0001) s'élargit.

La sélectivité de la croissance n'est pas affectée par la présence de $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ mais l'anisotropie de croissance est avantageusement modifiée.

Exemple 3 : Influence du rapport molaire Mg/Ga

5 La figure 5 montre la variation des vitesses de croissance normalisées au flux molaire de TMGA dans les directions $[0001]$ et $[10-11]$ en fonction du rapport molaire Mg/Ga en phase vapeur.

En pratique, on a choisi de maintenir un flux constant de $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ et de faire varier la quantité de TMGA. Cela permet de s'assurer que la concentration de
10 Mg disponible à la surface des îlots de croissance est identique pour tous les échantillons.

Du fait que la croissance est linéairement contrôlée par la quantité de gallium fournie, on normalise les vitesses de croissances pour les comparer.

V^N_C décroît rapidement de 0,8 à 0,1 $\mu\text{m/h}/\mu\text{Mole}$, tandis que V^N_R augmente
15 de 0,16 à 0,4 $\mu\text{m/h}/\mu\text{Mole}$ quand le rapport molaire Mg/Ga varie de 0 à 0,17. La ligne en pointillé est la courbe du rapport V_R/V_C obtenue par extrapolation. L'ordonnée de droite est V_R/V_C .

Cette courbe montre que l'incorporation de Mg permet un contrôle aisé de la structure pyramidale en modifiant l'anisotropie de croissance. Cela suggère que Mg
20 agisse comme un surfactant favorisant l'adsorption de gallium sur les faces $\{10\ 11\}$ mais à l'inverse l'empêchant sur les faces (0001) .

Exemple 4 : Dépôt d'une couche de nitrure de gallium en deux temps

Dans le premier temps, le procédé selon l'invention est mis en œuvre par
25 reprise en épitaxie dans des conditions opératoires comparables à celles de l'exemple 1.

Un masque de SiN est déposé sur une couche de GaN préalablement déposée de façon épitaxique dans un réacteur approprié sur un substrat de cristallisation tel que la saphir. Des ouvertures linéaires de largeur 5 μm espacées de
30 5 μm sont ensuite pratiquées dans le masque pour dégager les zones de la couche sous-jacente. Les ouvertures linéaires sont avantageusement orientées dans la

direction [10-10] de GaN bien que la variante du procédé décrite dans cet exemple puisse être conduite à terme pour d'autres orientations des ouvertures linéaires notamment selon [11-20] de GaN.

La reprise par épitaxie sur les zones dégagées est effectuée par du GaN non intentionnellement dopé dans des conditions opératoires telles que la vitesse de croissance selon la direction [0001] des motifs de GaN excède suffisamment la vitesse de croissance selon la direction normale au flancs inclinés des dits motifs. Dans de telles conditions, l'anisotropie de la croissance conduit à la disparition de la facette (0001). Le premier temps de la mise en œuvre du procédé s'achève lorsque la disparition de la facette (0001) du motif de GaN est assurée. En fin du premier temps, les motifs de GaN ont pris la forme de bande dont la section est triangulaire. Il est cependant possible de poursuivre le premier temps jusqu'à coalescence des motifs de GaN pour recouvrir complètement le masque. Dans ce cas la section des motifs de GaN coalescés est une ligne en zigzag.

Le deuxième temps consiste en la reprise en épitaxie par du GaN dopé, notamment par du Magnésium selon l'exemple 2 ou 3, sur les motifs de GaN créés dans le premier temps. Sous l'effet de l'introduction du dopant, l'anisotropie de croissance est favorable à la planarisation des motifs de GaN. La facette C réapparaît au sommet de chacun des motifs de GaN obtenus dans le premier temps. Durant ce deuxième temps, les motifs de GaN dopés se développent avec une expansion de la facette C et au contraire une diminution de la surface des flancs. Le deuxième temps du procédé selon l'exemple prend fin lorsque les flancs ont disparus, la surface supérieure du dépôt formée par les motifs coalescés de GaN dopé étant alors plane.

La mise en œuvre du procédé selon l'invention en deux temps comme décrit ci-dessus conduit d'une part à l'obtention de couche de GaN plane, pouvant donc servir de substrat GaN pour le dépôt ultérieur, par reprise d'épitaxie, de structure de dispositifs, notamment de structure de diode laser, mais conduit d'autre part à une amélioration très avantageuse de la qualité cristalline dudit substrat. En effet, les lignes de défauts cristallins de la couche de GaN sous-jacente se propagent, par l'ouverture pratiquée dans le masque, verticalement dans le motif de GaN non dopé créé dans le premier temps. Mais il apparaît que ces lignes de défauts se courbent

pendant le deuxième temps consacré au dépôt du motifs de GaN dopé. Il en résulte des lignes de défauts qui se propagent dans des directions parallèles à la surface de la couche de GaN masqué.

5 Du fait de la modification de la direction de propagation des défauts, la surface supérieure formée par la coalescence des motifs de GaN est quasiment exempt de défauts émergents dans des domaines compatibles avec la taille des dispositifs électroniques tel que les diodes lasers en GaN.

10 Exemple 5 : Dépôt d'une couche de nitrure de gallium directement sur un substrat masqué par un diélectrique

Dans cet exemple, on illustre une méthode permettant d'obtenir la formation spontanée des motifs ou îlots de nitrure de gallium sur un substrat par un traitement consistant à recouvrir le substrat par un film de diélectrique, notamment de nitrure de silicium, dont l'épaisseur est de l'ordre de l'angström. Cette méthode permet
15 avantageusement d'éviter le recours à la gravure ex-situ du masque par des techniques lourdes telles que photolithographie et attaque chimique.

On utilise un réacteur de croissance épitaxiale approprié pour l'épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques. Explicitement, un substrat, notamment en saphir (0001) préalablement préparé chimiquement par dégraissage et décapage dans une solution acide H_2SO_4 : H_3PO_4 , dans un rapport 3:1 est porté à
20 une température d'environ 1050-1080°C pour être nitruré par exposition à un flux de NH_3 pendant environ 10 minutes. Après cette étape de nitruration, on forme sur la surface du substrat un film très mince de nitrure de silicium, le film étant obtenu par réaction à une température de 1080°C entre NH_3 et du silane SiH_4 pendant un
25 temps suffisamment court pour limiter l'épaisseur du film à celle d'un plan atomique.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Le véhicule gazeux est un mélange d'azote et d'hydrogène en proportions égales (4 sl/mn). L'ammoniac est introduit avec un débit de 2 sl/mn tandis que le
30 silane, sous forme diluée à 50 ppm dans de l'hydrogène, est introduit avec un débit de 50 scc/mn. Dans ces conditions, la durée typique de réaction entre NH_3 et SiH_4 est de l'ordre de 30 secondes.

Les étapes successives sont suivies par réflectrométrie laser (LR) et Microscopie Electronique par Transmission (TEM).

Après achèvement de la formation de la couche de diélectrique, une couche de nitrure de gallium continue et d'épaisseur de 20 à 30 nm est déposée sur le film de diélectrique. Le dépôt de la couche de GaN est fait à basse température de l'ordre
5 de 600°C.

Après achèvement du dépôt de la couche de GaN, on procède à un recuit à haute température de l'ordre de 1080°C de la couche de GaN. Sous l'effet conjoint de l'élévation de la température, de la présence dans le véhicule gazeux d'une
10 quantité d'hydrogène suffisante et de la présence du film très mince de diélectrique sous la couche de GaN, la morphologie de ladite couche de GaN subit une profonde modification résultant d'une recristallisation en phase solide par transport de masse. Lorsque la température approche des 1060°C, on note que la réflectivité de la couche tampon diminue soudainement. La couche tampon initialement continue est
15 alors convertie en une couche discontinue formée d'îlots de nitrure de gallium.

En fin de ce processus spontané et *in-situ* de recristallisation, on obtient des motifs ou îlots de GaN de très bonne qualité cristalline et conservant une relation d'épitaxie avec le substrat grâce à la très faible épaisseur de la couche de diélectrique. Les motifs ou îlots de GaN sont isolés les uns des autres par des zones
20 ou la couche de diélectrique est mise à nu. Les hauteurs caractéristiques des îlots sont de l'ordre de 2400 angströms. L'observation obtenue avec un microscope électronique en transmission montre que les îlots tendent à prendre la forme de pyramides tronquées (figure 7).

La figure 8 est une image au microscope électronique à balayage d'un
25 échantillon obtenu dans des conditions opératoires modifiées afin d'accroître les dimensions des îlots jusqu'à des valeurs micrométriques comparables à celles des îlots ou motifs obtenus dans les ouvertures d'un masque (cf. exemple 1) réalisées ex-situ par photolithographie.

Lors de la reprise ultérieure en épitaxie par du nitrure de gallium sur la
30 surface d'un échantillon, les zones du diélectrique où la couche du diélectrique est mise à nu fonctionneront comme le masque de la figure 1 et les motifs ou îlots de GaN ainsi spontanément formés sont les analogues des motifs de GaN (cf. figure 1

ou figure 2) localisés dans les ouvertures (cf. figure 1) réalisées ex-situ dans le masque (cf. figure 1). Explicitement, les motifs ou îlots de GaN se développeront par croissance latérale et verticale.

Des couches de GaN ont été ainsi obtenues par coalescence des motifs de
5 GaN présentant une densité de défauts de l'ordre de 10^8 cm^{-2} , soit inférieure de deux ordres de grandeur à la densité de défauts présents dans les couches de nitrure de gallium élaborées selon les méthodes conventionnelles.

Ainsi, dans les variantes du procédé décrites dans les exemples précédents, notamment l'exemple 4 décrivant une variante en deux temps, le recours au procédé
10 ex-situ de gravure des ouvertures dans un masque peut être avantageusement évité et remplacé par la formation spontanée in-situ, décrite ci-dessus, des îlots ou motifs de GaN, le contrôle de leur géométrie et dispersion n'étant pas un pre-requis pour l'obtention de l'amélioration de la qualité des couches de GaN formées par ce procédé.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt sur un substrat (1) d'une couche de diélectrique (3) fonctionnant comme un masque et la reprise du substrat masqué par
5 du nitrure de gallium, dans des conditions de dépôt par épitaxie, de façon à induire le dépôt de motifs de nitrure de gallium et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs (6), la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.
2. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium
10 (GaN) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est choisi dans le groupe constitué par le saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂.
3. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de diélectrique est une couche de type Si_xN_y.
- 15 4. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche de diélectrique est une monocouche atomique ou une couverture de l'ordre d'un plan atomique.
- 20 5. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures et à exposer les zones du substrat en regard et l'on reprend le substrat masqué et gravé dans des conditions de dépôt, par épitaxie, de nitrure de gallium de façon à induire le dépôt de motifs de nitrure de gallium sur les zones en regard et la croissance anisotrope et latérale
25 desdits motifs (6), la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.
6. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant le dépôt sur un substrat (1) d'une couche mince de nitrure de gallium (2), caractérisé en ce que :
30 - l'on dépose sur ladite couche mince de nitrure de gallium une couche de diélectrique (3),

- on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures (4) et à exposer les zones (5) de ladite couche mince de nitrure de gallium en regard,

- on reprend le substrat épitaxié masqué et gravé dans des conditions de dépôt, par épitaxie, de nitrure de gallium de façon à induire le dépôt de motifs de nitrure de gallium sur les zones en regard et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs (6), la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.

7. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les ouvertures sont des ouvertures ponctuelles ou sont sous forme de bandes.

8. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon la revendication 7, caractérisé en ce que les ouvertures ponctuelles sont des polygones réguliers, notamment de forme hexagonale.

9. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon les revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que les ouvertures ponctuelles sont inscrites dans un cercle de rayon inférieur à 10µm.

10. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon la revendication 7, caractérisé en ce que les ouvertures sous forme de bandes ont une largeur inférieure à 10µm.

11. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que la proportion de substrat ou de nitrure de gallium dégagée par rapport à la surface de totale du substrat est comprise entre 5 et 80%, avantageusement 5 et 50%.

12. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat masqué, éventuellement épitaxié et gravé est repris par du nitrure de gallium non dopé.

13. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le substrat masqué, éventuellement épitaxié et gravé, est repris par du nitrure de gallium dopé avec un dopant choisi dans le groupe constitué par le magnésium, le zinc, le cadmium, le béryllium, le calcium, le carbone, le silicium, le germanium.

14. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon la revendication 13, caractérisé en ce que le rapport dopant/Ga en mole est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 1, de préférence compris entre 0 et 0,2.

5 15. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz vecteur est un mélange $N_2:H_2$.

16. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GAN) selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que le substrat masque, éventuellement épitaxié et gravé, est repris

- 10 a) par du nitrure de gallium non dopé,
 b) puis par du nitrure de gallium dopé.

17. Couche épitaxiale de nitrure de gallium, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 16.

15 18. Couche épitaxiale de nitrure de gallium selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle présente une épaisseur comprise entre $1\mu m$ et $1000\mu m$ et en ce qu'elle est éventuellement séparée de son substrat.

19. Composant optoélectronique notamment diode laser, caractérisé en ce qu'ils sont munis d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium selon l'une des revendications 17 ou 18.

REVENDICATIONS MODIFIEES

[reçues par le Bureau International le 15 février 1999 (15.02.99);
revendication 1 modifiée; autres revendications inchangées (1 page)]

1. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt sur un substrat (1) d'une couche de diélectrique (3) fonctionnant comme un masque et la reprise du substrat masqué par
5 du nitrure de gallium dopé avec un agent dopant, dans des conditions de dépôt par épitaxie, de façon à induire le dépôt de motifs de nitrure de gallium et la croissance anisotrope et latérale desdits motifs (6), la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.
2. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium
10 (GaN) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est choisi dans le groupe constitué par le saphir, ZnO, 6H-SiC, LiAlO₂.
3. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de diélectrique est une couche de type Si_xN_y.
- 15 4. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche de diélectrique est une monocouche atomique ou une couverture de l'ordre d'un plan atomique.
5. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium
20 (GaN) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on grave la couche de diélectrique de façon à définir des ouvertures et à exposer les zones du substrat en regard et l'on reprend le substrat masqué et gravé dans des conditions de dépôt, par épitaxie, de nitrure de gallium de façon à induire le dépôt de motifs de nitrure de gallium sur les zones en regard et la croissance anisotrope et latérale
25 desdits motifs (6), la croissance latérale étant poursuivie jusqu'à la coalescence des différents motifs.
6. Procédé de réalisation d'une couche épitaxiale de nitrure de gallium (GaN) selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant le dépôt sur un substrat (1) d'une couche mince de nitrure de gallium (2), caractérisé en ce que :
30 - l'on dépose sur ladite couche mince de nitrure de gallium une couche de diélectrique (3),

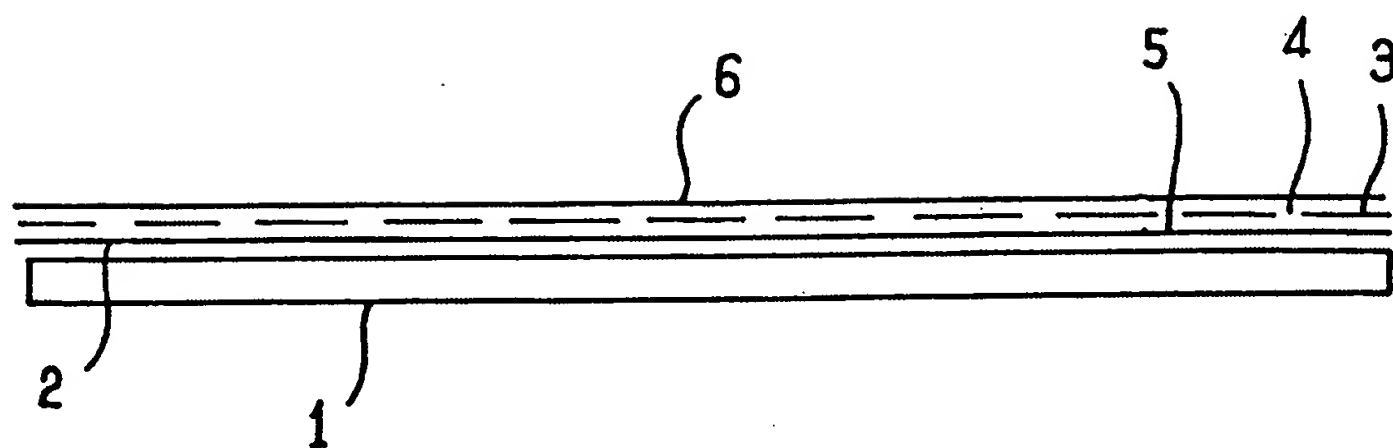


FIG. 1

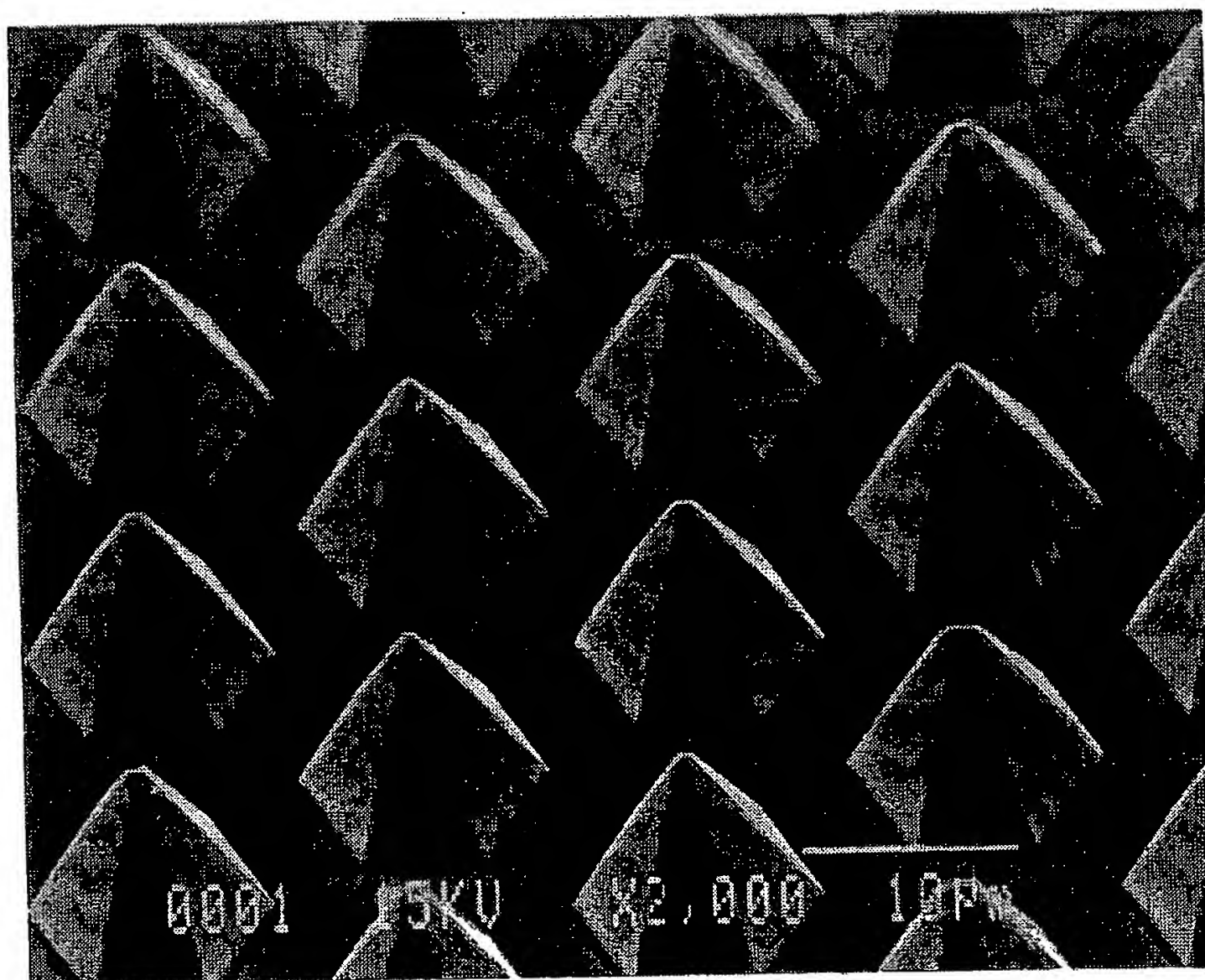
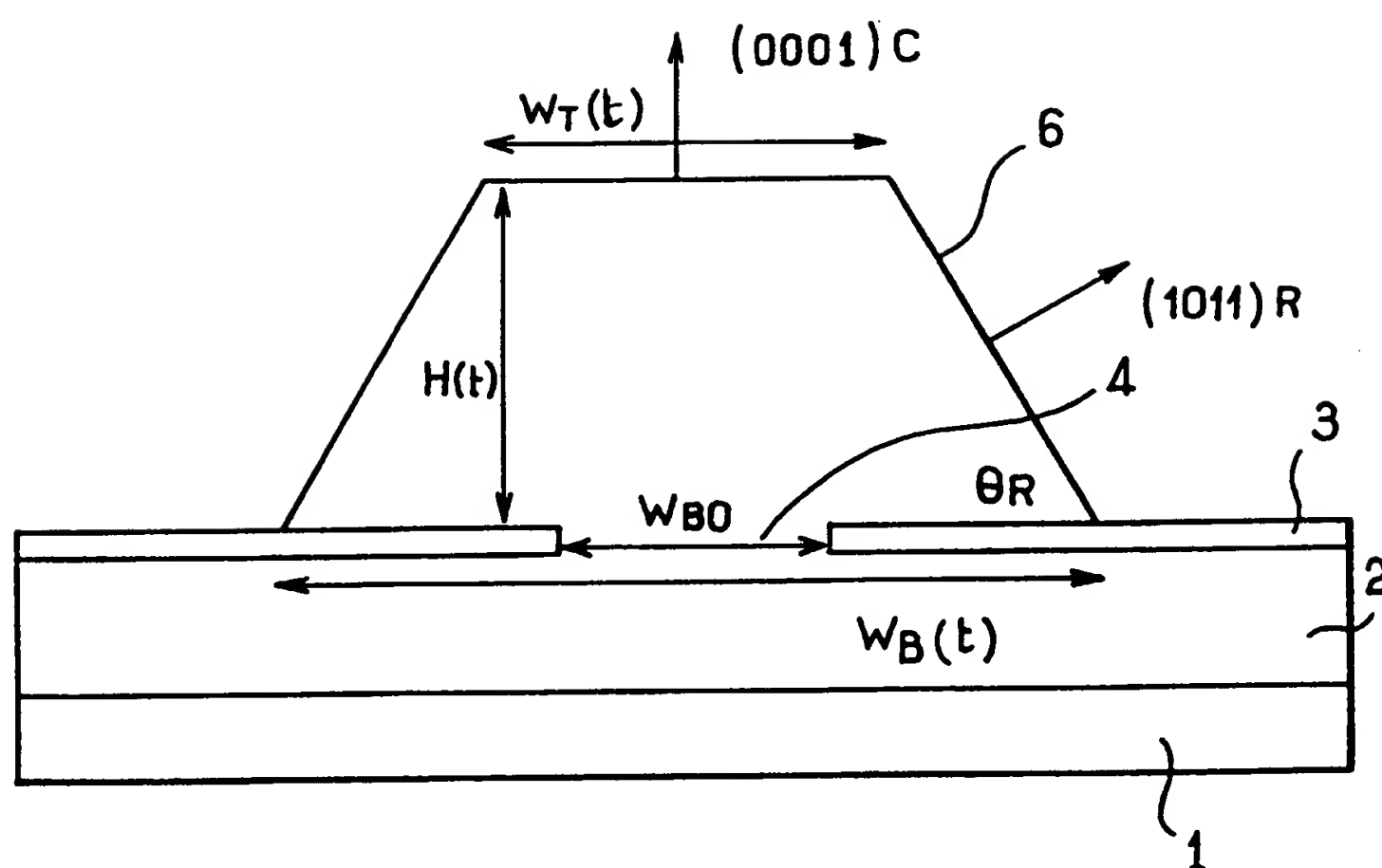
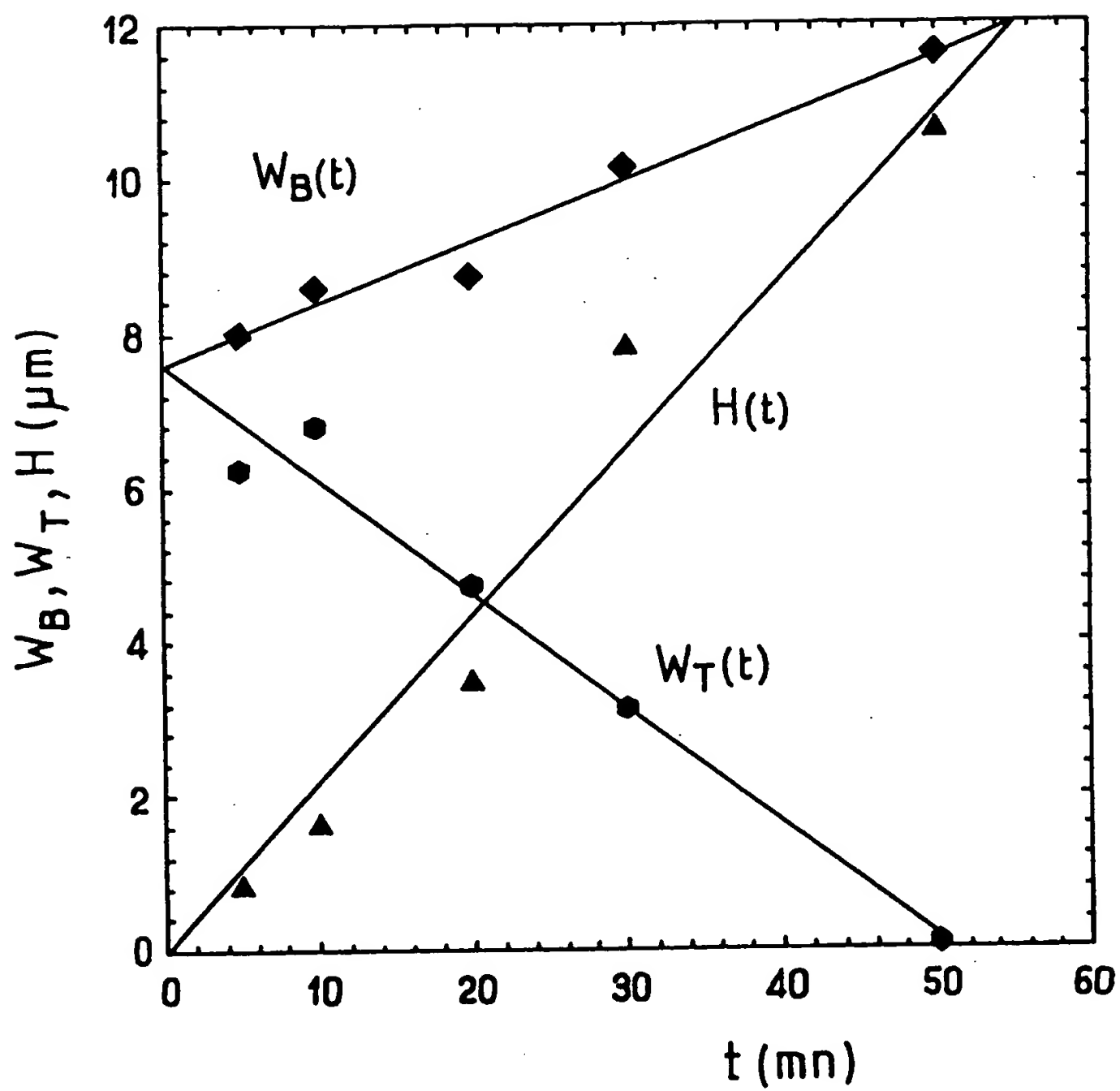


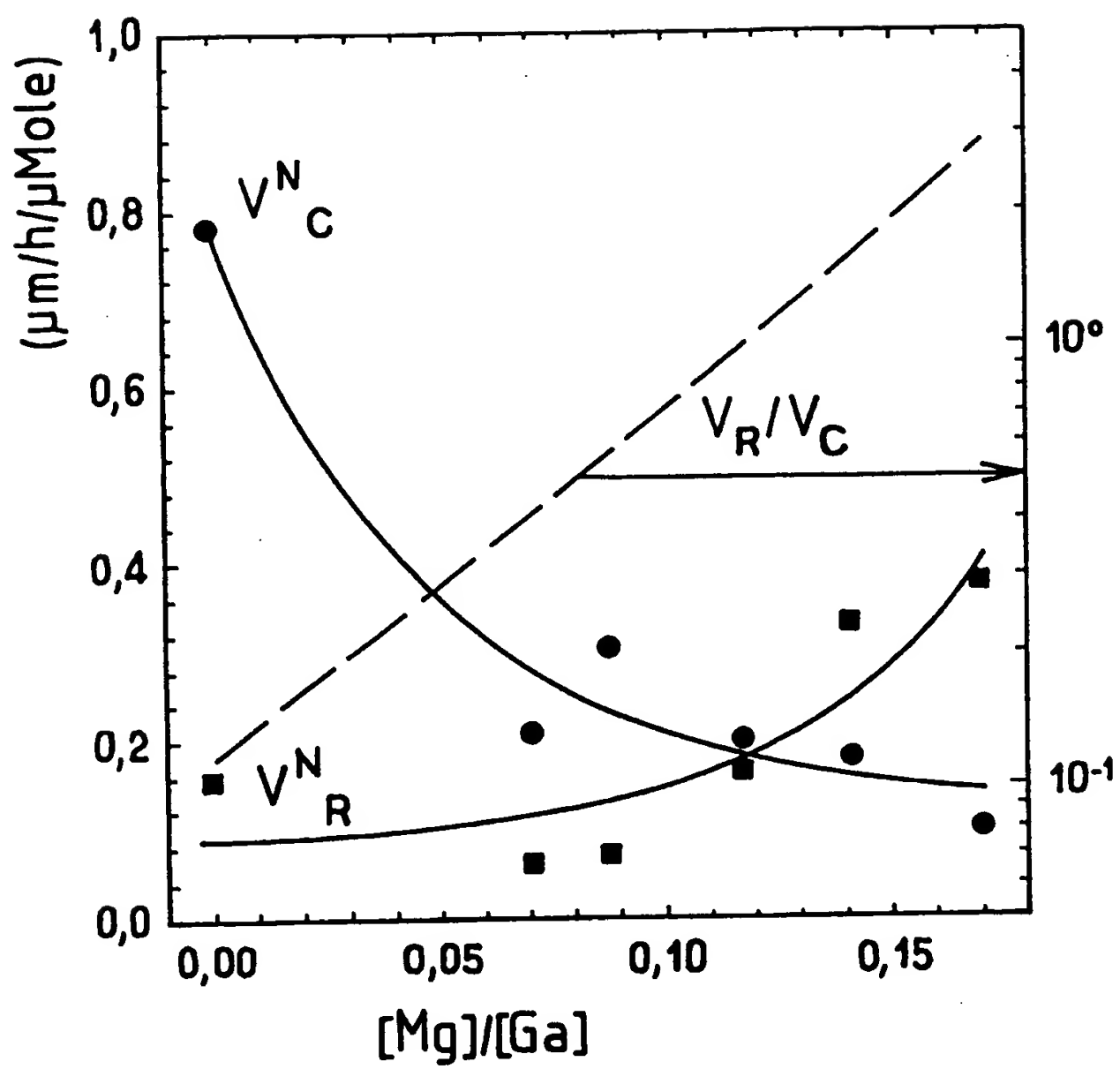
Figure 2

FIG.3

3 / 6

FIG. 4

4 / 6

FIG.5

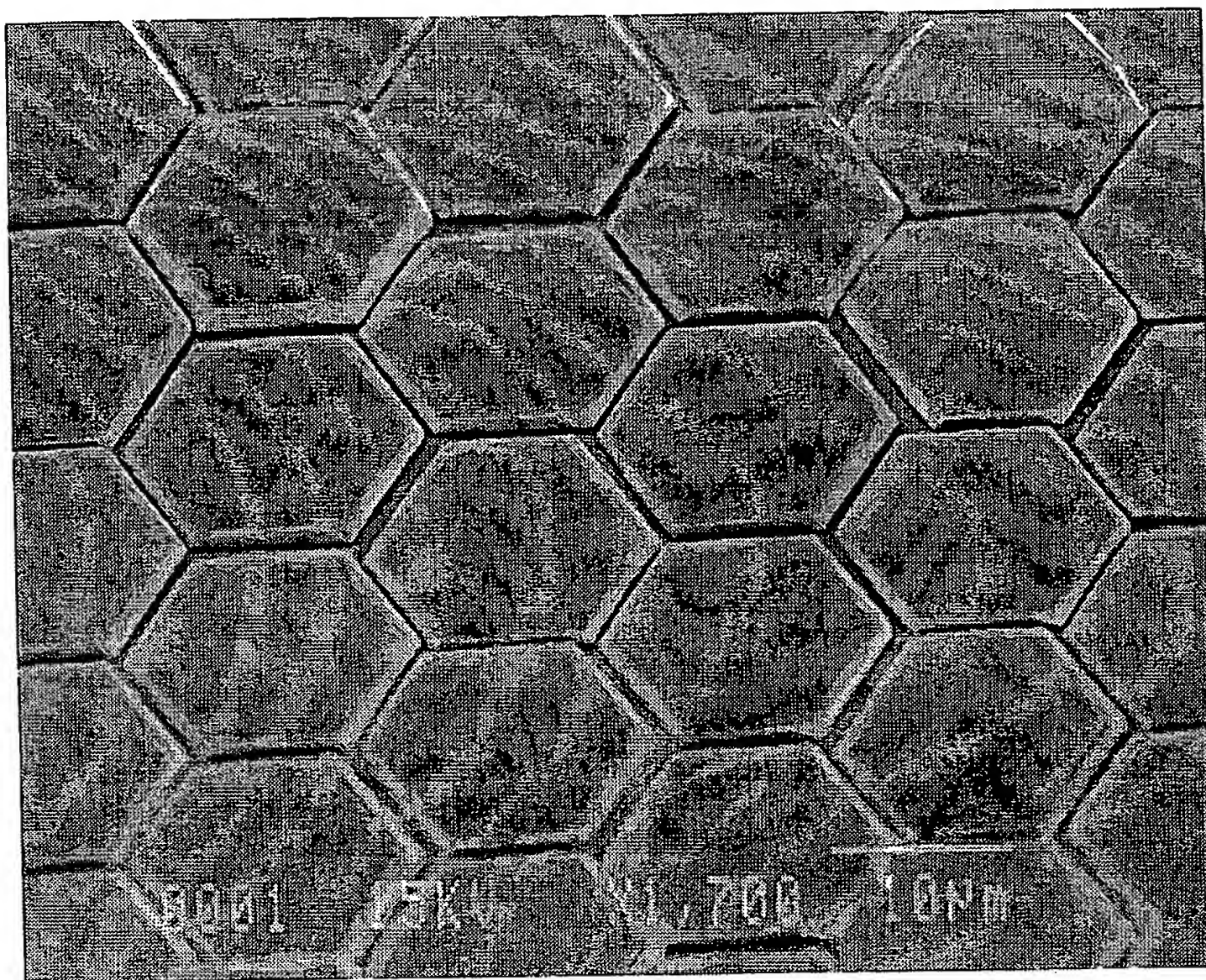


Figure 6



Figure 7

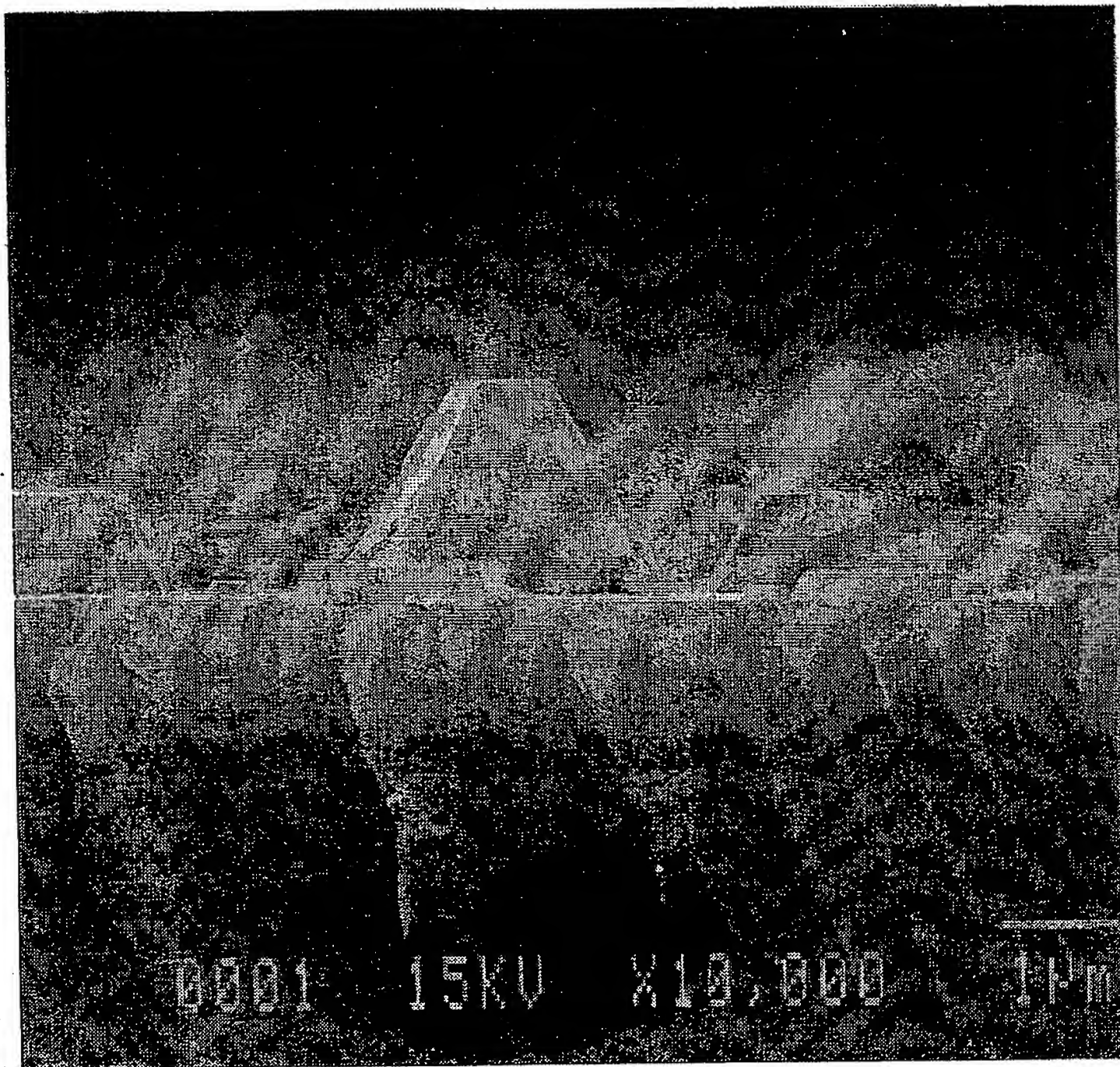


Figure 8